

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-172369

⑬ 公開 平成3年(1991)7月25日

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 183/06  
C 08 J 7/04  
C 09 D 163/00

識別記号

PMT

M

PJD

PJP

Z

庁内整理番号

6609-4J

7446-4F

8416-4J

8416-4J

8106-2H

G 02 B 1/10

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 コーティング組成物

⑯ 特 願 平1-312013

⑰ 出 願 平1(1989)11月30日

⑱ 発 明 者 矢 嶋 英 一  
⑲ 出 願 人 ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

コーティング組成物

## 2. 特許請求の範囲

(A) 一般式

$(R^1)_a (R^3)_b Si (OR^2)_{4-(a+b)}$

(ここでR<sup>1</sup>はエポキシ基を含む、炭素数1~4の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアシル基、R<sup>3</sup>は、炭素数1~6のアルキル基、aおよびbは0又は1の整数を表す)で、表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物と、

(B) 酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1~100ミリミクロンの酸化スズ微粒子と、を含むことを特徴とするコーティング組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、コーティング組成物に関し、特に高屈折率プラスチックレンズに塗布、硬化することにより、優れた耐擦傷性、密着性、耐水性を有す

るコーティング膜を与えるコーティング組成物に関する。

[従来の技術]

近年、眼鏡レンズ材料として無機ガラスに代わってプラスチックが使用されるようになってきている。プラスチックレンズは従来のガラスレンズに比較して軽量で耐衝撃性に優れており、また染色が容易である等の点で無機ガラスにない多くの利点を有している。

しかしながら、プラスチックレンズの主成分として使用されているジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体(以下CR-39と略す)は屈折率が1.50と無機ガラスに比べて低く、特にマイナスレンズにおいてはコバ厚が大きくなるため、より薄いプラスチックレンズが要望されている。

より薄いプラスチックレンズへの要望に対して種々の提案がなされている。例えば、特開昭57-212401号公報には、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートとベンジルメタクリレ

ートとジアリルイソフタレートとの共重合体よりなる高屈折率プラスチックレンズが提案されている。また特開昭 60-199016 号公報には、ポリソシアネートとポリオールまたはポリチオールとの共重合体よりなる高屈折率プラスチックレンズが提案されている。しかしながら、これらの高屈折率レンズも他のプラスチックレンズと同様に耐擦傷性が劣る。プラスチックレンズの耐擦傷性を改善するために、例えば特開昭 63-10640 号公報には、プラスチックレンズに有機ケイ素化合物とコロイダルシリカとを含むコーティング液を塗布、硬化して硬化膜を形成することが開示されている。しかし上記特開昭 63-10640 号公報に開示されたコーティング液を、上記の高屈折率プラスチックレンズに塗布、硬化して硬化膜を形成した場合、硬化膜の屈折率がプラスチックレンズの屈折率に比べて低い為、干渉縞が認められ実用上好ましいものではない。この干渉縞の発生がない硬化膜として、例えば特公昭 61-54331 号公報には、有機ケイ素化合物と五

酸化アンチモン微粒子とを用いた硬化膜が提案されている。

[ 発明が解決しようとする課題 ]

特公昭 61-54331 号公報に提案されている有機ケイ素化合物と五酸化アンチモン微粒子とを含むコーティング組成物から得られた硬化膜は、耐擦傷性、耐水性が不十分である。そのために、前記コーティング液を、プラスチックレンズに塗布、硬化して硬化膜を形成し眼鏡用レンズとして用いた場合、傷が生じやすく、また時間の経過とともに硬化膜の物性が劣化しやすくなり、硬化膜の耐擦傷性がさらに弱くなりやすくなる問題を有している。本発明はかかる問題を解決するためになされたものであり、その目的は、耐擦傷性に優れ、プラスチックレンズや反射防止膜などとの密着性が良好で、しかも眼鏡用レンズとして用いた場合でも、時間とともに硬化膜の物性が劣化しにくい硬化膜を高屈折率プラスチックレンズ上に形成することができるコーティング組成物を提供することにある。

[ 課題を解決するための手段 ]

本発明者は、上述の目的を達成するために鋭意研究した結果、

(A) 一般式

$(R^1)_a (R^3)_b Si (OR^2)_{4-(a+b)}$   
(ここで  $R^1$  はエポキシ基を含む、炭素数 4~14 の有機基、 $R^2$  は炭素数 1~4 のアルキル基または炭素数 1~4 のアシル基、 $R^3$  は、炭素数 1~6 のアルキル基、 $a$  および  $b$  は 0 又は 1 の整数を表す) で、表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物。

(B) 酸化タングステン微粒子で被覆された粒径 1~100 ミリミクロンの酸化スズ微粒子と、を含むことを特徴とするコーティング組成物が、上記目的を達成することを見出し本発明に至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で (A) 成分として用いられる一般式

$(R^1)_a (R^3)_b Si (OR^2)_{4-(a+b)}$  で表わされる有機ケイ素化合物又はその加水分解物

の例として例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等及びこれらの加水分解物が挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。

本発明で (B) 成分で用いられる酸化タングステン微粒子で被覆された粒径 1~100 ミリミクロンの酸化スズ微粒子は、該微粒子を水、有機溶媒またはこれらの混合溶媒に分散させたコロイド溶液の形で用いられ、硬化膜の屈折率、耐擦傷性を高め、さらに耐水性を向上させるためのものである。酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子を分散させるために用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類などがある。

酸化スズ微粒子の粒径は1~100ミリミクロン、特に好ましくは、5~20ミリミクロンに限定される。その理由は1ミリミクロン未満の粒径では微粒子の安定性に欠け、硬化膜の耐久性に劣り、また100ミリミクロンを越える粒径では硬化膜の透明性に欠ける問題があり好ましくないからである。

尚、酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子とは、酸化タングステン微粒子と酸化スズ微粒子が化学、物理的結合で形成され、酸化スズ微粒子のまわりを酸化タングステン微粒子が被覆したものを用いる。酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子の屈折率は、1.82~1.86、比重は25℃において1.095~1.115、pHは室温において6.5~8.0、粘度は25℃で10以下のものが特に好ましく用いられる。また、酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子はシランカップリング剤、有機溶媒、界面活性剤、シリカゾルなどの相溶性を高めるために、負に帯電しているものが特

のアルコキシドまたはこれらの錯化合物などが挙げられる。

また本発明のコーティング組成物は、種々の基板となるレンズとの屈折率と合わせるため、また耐腐蝕性をさらに向上させるために、アルミニウム、チタン、アンチモン、ジルコニウム、ケイ素、セリウムなどの金属の酸化物からなる微粒子状無機物を添加することが可能である。

本発明のコーティング組成物は塗布時における流れ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種界面活性剤を添加することができる。また紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り使用可能である。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等通常行なわれる方法が適用できるが、面精度等の面から特にディッピング法、スピン法が好ましい。

本発明のコーティング組成物を適用する被コーティング物としては、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他の

に好ましく用いられる。

酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子の使用量は、酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズの固形分重/有機ケイ素化合物またはその加水分解物の使用量の比率が1/50~5/1となるのが好ましい。その理由は、比率が1/50では硬化膜の屈折率が、低くなり基材への応用範囲が著しく限定され、また5/1を超えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

本発明のコーティング組成物は、反応を促進し、低温で硬化させるために硬化剤を用いることもできる。その硬化剤としては、たとえばアリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアニド、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などの金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム

モノマーとをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、ポリカーボネート、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタンなどのプラスチックレンズ、あるいは無機ガラスレンズなどが挙げられる。

本発明のコーティング組成物の硬化は熱風乾燥、活性エネルギー線照射によって行なうが、好適には、70~200℃の熱風中に行なうのが良く、特に好ましくは90~150℃が望ましい。活性エネルギー線としては遠紫外線等があり熱による損傷を低く抑えることが出来る。

さらに、本発明のコーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学的処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗浄処理、更には、各種樹脂を用いたプライマー処理を行なうことによつて基材とコーティング膜との密着性を向上させ

ることができる。

さらに、高屈折率膜として、反射防止膜等にも使用できることももちろんであり、さらに、防曇、フォトリソミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有するプラスチックレンズは、以下に示す測定法により諸物性を測定した。

##### (1) 耐擦傷性試験

スチールウール#0000でレンズ表面を擦って傷のつきにくさを目視で判断した。判断基準は次のようにした。

- A…強く擦ってもほとんど傷が付かない
- B…強く擦るとかなり傷が付く
- C…レンズ基板と同等の傷が付く

##### (2) 干渉縞の有無

蛍光灯下で目視で判断した。判断基準は

- A…くもりがほとんど見えない。
- B…少し見える。
- C…かなり見える。

#### 〔実施例1〕

##### (コーティングの液の調製)

マグネッティックスターラーを備えたガラス製の容器に(A)成分である $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70重量部を加え、攪拌しながら、0.1規定塩酸16重量部を滴下した。滴下終了後、24時間攪拌を行ない加水分解物をえた。ついで、(B)成分である酸化タングステン微粒子に被覆された水分散酸化スズ微粒子(固形分20%、平均粒子径15ミクロン)105重量部、溶媒としてイソプロピルアルコール80重量部、エチルセロソルブ80重量部、さらに溶剤としてシリコン系界面活性剤1重量部、硬化剤として、アルミニウムアセチルアセトネート4重量部を加え、充分に攪拌した後、濾過を行ないコーティング液とした。

##### (硬化膜の形成)

次のとおりである。

- A…干渉縞がほとんど見えない
- B…少し見える
- C…かなり見える

##### (3) 密着性試験

1mm間隔で100目クロスカットし、粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン製製品)を強く貼りつけて急速に剥がし、硬化膜の剥離の有無を調べた。

##### (4) 耐衝撃性試験

中心厚さ2mmのレンズの中心に127mmの高さから16gの鋼球を落下させ破損の有無を調べた。

##### (5) 耐水性試験

50℃の温水に5時間浸漬し、前記耐擦傷性試験、密着性試験を行なった。

##### (6) 透明性試験

暗室内、蛍光等下でレンズにくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次のとおりである。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートとベンジルメタクリレートとシアリルイソフタレートからなるプラスチックレンズ(屈折率 $n_d$ 1.56)を4.5℃の10%NaOH水溶液に5分間浸漬して十分に洗浄を行なった後、上記の方法で調製されたコーティング液を用いて、ディップ法(引き上げ速度14mm/分)でコーティングを行ない130℃で2時間加熱し硬化膜を形成し、各種の評価を行なった。

上記方法で得られた硬化膜を有するプラスチックレンズは、表1に示すように、耐擦傷性、密着性良好で、干渉縞がほとんど見え、さらに耐水性にも優れたレンズであることが確認された。

#### 〔実施例2〕

実施例1で用いた(A)成分の $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70重量部の代わりに、同じ(A)成分である $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン70重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。評価結果は表1に示すように、実施例1と

同様に優れた物性を有するものであった。

〔実施例 3〕

実施例 1 で用いた (A) 成分の  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70 重量部の代わりに、メチルトリメトキシシラン 70 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4 重量部の代わりに酢酸ナトリウム 4 重量部を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行なった。評価結果は表 1 に示すように、実施例 1 と同様に優れた物性を有するものであった。

〔比較例 1〕

実施例 1 で用いた (B) 成分の酸化タングステン微粒子被覆酸化スズ微粒子 105 重量部の代わりにメタノール分散アンチモンゾル (固形分 30 %、平均粒子径 15 ミリミクロン) 78 重量部を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行なった。評価結果は表 1 に示すように耐擦傷性、耐水性が劣るものであった。

〔比較例 2〕

実施例 1 で用いた (B) 成分の酸化タングステ

ン微粒子被覆酸化スズ微粒子の代わりに水分散コロイダルシリカ (固形分 20 %、平均粒子径 15 ミリミクロン) を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行なった。結果は、表 1 に示すように干渉縞が発生し、外観上好ましくないものであった。

〔比較例 3〕

実施例 1 で用いた (B) 成分の酸化タングステン微粒子被覆酸化スズ微粒子 105 重量部の代わりに酸化タングステン微粒子で被覆されていない水分散酸化スズ微粒子 (固形分 20 %、平均粒子径 10 ミリミクロン) 105 重量部を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行なった。結果は、表 1 に示すように膜のくもりがひどく実用上使うには問題があった。

表 1.

	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐衝撃性	耐水性		透明性
					耐擦傷性	密着性	
実施例 1	A	A	良好	良好	A	良好	A
実施例 2	A	A	良好	良好	A	良好	A
実施例 3	A	A	良好	良好	A	良好	A
比較例 1	B	A	良好	良好	B	剥離	A
比較例 2	A	C	良好	良好	A	良好	A
比較例 3	A	A	良好	良好	A	良好	C

【本発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、耐腐蝕性、密着性に優れ、しかも高屈折率プラスチックレンズ上に形成したときでも干渉縞の発生が認められず、温水によっても硬化膜の物性が、劣化しにくいコーティング組成物を提供することが可能になった。

出願人 ホーヤ株式会社

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3.11.18発行

平成 1 年特許願第 312013 号(特開平  
3-172369 号, 平成 3 年 7 月 25 日  
発行 公開特許公報 3-1724 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
C09D183/06	PMT	6791-4J
C08J 7/04		M-7258-4F
C09D163/00	PJD	8416-4J
	PJP	8416-4J
G02B 1/10		Z-8106-2K

訂正明細書

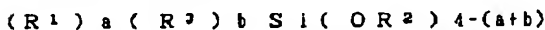
1. 発明の名称

硬化膜およびその硬化膜を有する光学部材

2. 特許請求の範囲

(1) 下記のア成分とB成分とを含むコーティング組成物を硬化してなることを特徴とする硬化膜。

A成分：一般式



(ここでR<sup>1</sup>はエポキシ基を含む、炭素数4～14の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアシル基、R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキル基、a及びbは0または1の整数を表す)で表される有機ケイ素化合物またはその加水分解物。

B成分：酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1～100ナノメートルの酸化スズ微粒子。

(2) 前記B成分の酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1～100ナノメートルの酸化スズ微粒子の表面は負に帯電していることを特徴とする請求項1記載の硬化膜。

平成 3.11.19 発行

手 続 補 正 書 (自 発)

平成 3 年 7 月 26 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第312013号

2. 発明の名称

コーティング組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 〒161

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

連絡先 電話番号 0425(46)2771

名 称 ホーヤ株式会社

代表者 スイキチ 鈴木 哲夫

4. 補正の対象

明細書

5. 補正の内容

別紙のとおり。

6. 添付書類の目録

同時に審査請求を提出してあります。

(3) 前記コーティング組成物に金属塩、金属アルコキシドおよび金属キレート化合物からなる群から選ばれる1種以上の硬化触媒を含有していることを特徴とする請求項1記載の硬化膜。

(4) 光学基板に下記のア成分とB成分とを含むコーティング組成物を硬化してなる硬化膜を備えていることを特徴とする硬化膜を有する光学部材。

A成分：一般式



(ここでR<sup>1</sup>はエポキシ基を含む、炭素数4～14の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアシル基、R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキル基、a及びbは0または1の整数を表す)で表される有機ケイ素化合物またはその加水分解物。

B成分：酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1～100ナノメートルの酸化スズ微粒子。

(5) 前記光学部材は眼鏡用レンズであることを特徴とする請求項4記載の硬化膜を有する光学部材。

8. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は硬化膜および硬化膜を有する光学部材に関する。

## 〔従来の技術〕

ポリウレタン樹脂、ハロゲン含有樹脂などの高屈折率合成樹脂の耐擦傷性向上のために、この高屈折率合成樹脂に有機ケイ素重合体からなる硬化膜を施すことはよく知られている。また、有機ケイ素重合体からなる硬化膜を有した高屈折率合成樹脂において、干渉縞の発生を抑制するために硬化膜に高屈折率金属酸化物の微粒子を含有させることも知られている。その例として特公昭63-37142号公報には平均粒子径が1~300nmの酸化スズ微粒子と有機ケイ素化合物とを含有したコーティング組成物の硬化膜が開示されている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら特公昭63-37142号公報に開示されている酸化スズ微粒子と有機ケイ素化合物とを含有したコーティング組成物は、酸化スズ

微粒子がプラスに帯電している状態にあり、また有機ケイ素化合物がマイナスに帯電している状態にあるため、酸化スズ微粒子が凝集を起こしやすい。そのためこのコーティング組成物を例えば高い透明性が要求される眼鏡用レンズに使用した場合、施された硬化膜の透明性が不十分となりやすく、コーティング組成物の取扱いがむずかしいという不具合を有していた。本発明は上述した課題を解決するためになされ、その目的は酸化スズ微粒子の特性を損なわず、酸化スズ微粒子が凝集を起こしにくいコーティング組成物からなる硬化膜およびその硬化膜を有した光学部材を提供することにある。

## 〔課題を解決するための手段〕

上述した目的は以下に記す発明によって解決された。

その第1の発明は、下記のA成分とB成分とを含むコーティング組成物を硬化してなることを特徴とする硬化膜である。

A成分：一般式

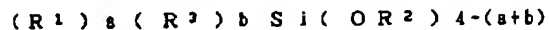


(ここでR<sup>1</sup>はエポキシ基を含む、炭素数4~14の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアシル基、R<sup>3</sup>は炭素数1~6のアルキル基、a及びbは0または1の整数を表す)で、表される有機ケイ素化合物またはその加水分解物。

B成分：酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1~100ナノメートルの酸化スズ微粒子。

その第2の発明は光学基板に下記のA成分とB成分とを含むコーティング組成物を硬化してなる硬化膜を備えていることを特徴とする光学部材である。

A成分：一般式



(ここでR<sup>1</sup>はエポキシ基を含む、炭素数4~14の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアシル基、R<sup>3</sup>は炭素数1~6のアルキル基、a及びbは0または1の整数を表す)で、表される有機ケイ素化合物またはその

加水分解物。

B成分：酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1~100ナノメートルの酸化スズ微粒子。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明でA成分として用いられる一般式

(R<sup>1</sup>)<sub>a</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>b</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4-(a+b)</sub>で表される有機ケイ素化合物又はその加水分解物の例として例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルジメトキシエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等及びこれらの加水分解物が挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。

本発明でB成分で用いられる酸化タングステン微粒子で被覆された粒径1~100ナノメートルの酸化スズ微粒子は、該微粒子を水、有機溶媒ま



たはこれらの混合溶液に分散させたコロイド溶液の形で用いられ、硬化膜の屈折率、耐擦傷性、耐湿水性を高め、さらにコーティング組成物の取扱いを容易にさせるために用いるものである。

酸化スズ微粒子の粒径は1～100ミリクロン、特に好ましくは、5～20ミリクロンに限定される。その理由は1ミリクロン未満の粒径では微粒子の安定性に欠け、硬化膜の耐久性に劣り、また100ミリクロンを超える粒径では硬化膜の透明性に欠ける問題があり好ましくないからである。

尚、酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子とは、酸化タングステン微粒子と酸化スズ微粒子が化学または物理的結合で形成され、酸化スズ微粒子のまわりを酸化タングステン微粒子が被う構造のものをいう。該微粒子に特定した理由は以下に記す通りである。

酸化タングステン微粒子は、マイナスに帯電した状態にある。この酸化タングステン微粒子で酸化スズ微粒子を被覆すると酸化スズ微粒子の特性

を損なうことなく微粒子表面全体が負に帯電した状態になる。したがって、有機ケイ素化合物と混合した場合、有機ケイ素化合物が負に帯電していることより、酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子が反発し、凝集を起こさずに均一に分散することが可能となり、コーティング組成物の取扱いが容易になる。尚、単に酸化タングステン微粒子と酸化スズ微粒子とを混合しただけでは、酸化スズ微粒子の表面を負に帯電させることができないため好ましくない。

酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子の屈折率は、1.82～1.86、比重は25℃において1.095～1.115、pHは室温において6.5～10.0、粘度は25℃で10以下のものが特に好ましく用いられる。

酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズ微粒子の使用量は、酸化タングステン微粒子で被覆された酸化スズの固形分量／有機ケイ素化合物またはその加水分解物の使用量の比率が1／50～5／1となるのが好ましい。その理由は、比率

が1／50では硬化膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定され、また5／1を超えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

本発明の硬化膜を形成するためのコーティング組成物には、反応を促進するために硬化剤を、種々の基板となるレンズとの屈折率を合わせるために粒子径1～300nmの微粒子状金属酸化物を、また塗布時におけるぬれ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の界面活性剤を含有させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。

前記硬化剤の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜鉛素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などを有する金属塩、

さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシドまたはこれらの金属キレート化合物などが挙げられる。

また、前記微粒子状金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウムなどの微粒子が挙げられる。

本発明の硬化膜は前記コーティング組成物を硬化することにより得られる。コーティング組成物の硬化は、熱風乾燥活性エネルギー線照射によって行い、硬化条件としては、70～200℃の熱風中で行うのが良く、特に好ましくは90～150℃が望ましい。

本発明の硬化膜を施すために用いられる基材としては、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合

体、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタンなどのプラスチックレンズ、あるいは無機ガラスレンズなどが挙げられる。

本発明の硬化膜を基材上に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を基材に塗布する方法が挙げられる。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等通常行われる方法が適用できるが、面精度の面からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

さらに上述したコーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学的処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗浄処理、更には、各種樹脂を用いたプライマー処理を行うことによって基材と硬化膜との密着性等を向上させることができる。

本発明の硬化膜は高屈折率膜として反射防止膜に使用でき、さらに、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜

として使用することもできる。

さらに本発明の硬化膜を有する光学部材は、硬化膜の上に無機物からなる反射防止膜を形成することもでき、眼鏡レンズ、カメラレンズ、ワードプロセッサに付設する光学フィルターなどに用いることが可能である。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有する光学部材は、以下に示す測定法により諸物性を測定した。

#### (1) 耐擦傷性試験

スチールウール # 0000 で硬化膜表面を擦って傷のつきにくさを目視で判断した。判断基準は次のようにした。

- A … 強く擦ってもほとんど傷がつかない
- B … 強く擦るとかなり傷が付く
- C … 光学基板と同等の傷が付く

#### (2) 干渉縞の有無

蛍光灯下で硬化膜を有する光学部材を目視で判断した。判断基準は次のとおりである。

- A … 干渉縞がほとんど見えない
- B … 少し見える
- C … かなり見える

#### (3) 密着性試験

硬化膜に 1 mm 間隔で 100 目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ（商品名「セロテープ」ニチバン製製品）を強く貼りつけた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。

#### (4) 耐衝撃性試験

中心厚さ 2 mm の光学部材の中心に 127 cm の高さから 16 g の鋼球を落下させ破損の有無を調べた。

#### (5) 耐温水性試験

50℃の温水に光学部材を 5 時間浸漬し、前述した同様の耐擦傷性試験、密着性試験を行った。

#### (6) 透明性試験

##### (a) 目視テスト

暗室内、蛍光灯下で硬化膜にくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次のとおりである。

- A … くもりがほとんど見えない
- B … 少し見える
- C … かなり見える

##### (b) ヘーズ値測定

直読ヘーズコンピュータ（スガ試験機製）を使用して測定した。

#### (実施例 1)

##### (コーティング液の作製)

マグネティックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン 70 重量部を加え、攪拌しながら、0.1 規定塩酸 10 重量部を滴下した。滴下終了後、24 時間攪拌を行い γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。次に、前述した B 成分である酸化タングステン微粒子に被覆された水分散酸化スズ微粒子（固形分 20%、平均粒子径 15 ミリマイクロン）105 重量部、溶媒としてイソプロピルアル

コール 80 重量部、エチルセロソルブ 80 重量部、さらに溶剤としてシリコン系界面活性剤 1 重量部、硬化剤として、アルミニウムアセチルアセトネート 4 重量部を前述した $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物中に加え、充分に攪拌した後、濾過を行ってコーティング液を作製した。

#### (硬化膜の形成)

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートとベンジルメタクリレートとジアリルイソフタレートからなるプラスチックレンズ（屈折率  $n_d$  1.56）を 45℃ の 10% NaOH 水溶液に 5 分間浸漬して充分に洗浄を行った後、前述した方法で作製されたコーティング液の中に前記プラスチックレンズを浸漬させ、ディップ法（引き上げ速度 1.4 cm/分）、浸漬終了後プラスチックレンズを 130℃ で 2 時間加熱して硬化膜を形成し、前述した各種の評価を行った。

前述した方法で得られた硬化膜を有するプラスチックレンズは表 1 に示すように、干渉縞がほと

んど見えず、ヘーズ値が 0.1 でまた目視テストからも透明性が優れたものであった。また透明性が優れていることから、コーティング組成物の金属微粒子が均一に分散されていることが確認された。

#### (実施例 2)

実施例 1 で用いた A 成分に該当する $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70 重量部の代わりに、同じ A 成分に該当する $\beta$ -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン 70 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示すように、実施例 1 と同様に優れた物性を有するものであった。

#### (実施例 3)

実施例 1 で用いた A 成分に該当する $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70 重量部の代わりに、同じ A 成分に該当するメチルトリメトキシシラン 70 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4 重量部の代わりに酢酸ナトリウム 4 重量部を用いた以外はすべて実施例

1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示すように、実施例 1 と同様に優れた物性を有するものであった。

#### (比較例 1)

実施例 1 で用いた B 成分に該当する酸化タングステン微粒子被覆酸化スズ微粒子 105 重量部の代わりにメタノール分散アンチモンゾル（固形分 80%、平均粒子径 1.5 ミリミクロン）78 重量部を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。評価結果は表 1 に示すように実施例 1 で得られたレンズと比べ、耐擦傷性、耐湿水性が不十分なものであった。

#### (比較例 2)

実施例 1 で用いた B 成分に該当する酸化タングステン微粒子被覆酸化スズ微粒子の代わりに水分散コロイダルシリカ（固形分 20%、平均粒子径 1.5 ミリミクロン）を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。結果は、表 1 に示すように干渉縞が発生し、外観上好ましくないものであった。

#### (比較例 3)

実施例 1 で用いた B 成分に該当する酸化タングステン微粒子被覆酸化スズ微粒子 105 重量部の代わりに、酸化タングステン微粒子で被覆されていない水分散酸化スズ微粒子（固形分 20%、平均粒子径 1.0 ミリミクロン）105 重量部を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に行った。結果は、表 1 に示すようにヘーズ値が 8.3 と実施例の光学部材を比べ透明性に劣り、また目視テストにおいても硬化膜のくもりが見られ、このことより酸化スズ微粒子が凝集していることが確認された。

（以下余白）

表 1

	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐衝撃性	耐温水性		透明性	
					耐擦傷性	密着性	目視テスト	ヘーズ値(%)
実施例 1	A	A	良好	良好	A	良好	A	0.1
実施例 2	A	A	良好	良好	A	良好	A	0.1
実施例 3	A	A	良好	良好	A	良好	A	0.1
比較例 1	B	A	良好	良好	B	剥離	A	0.1
比較例 2	A	C	良好	良好	A	良好	A	0.2
比較例 3	A	A	良好	良好	A	良好	C	8.1

## 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によって酸化スズ微粒子の特性を損なわず、酸化スズ微粒子が凝集しにくいコーティング組成物からなる硬化膜およびその硬化膜を有する光学部材を提供することができた。本発明の硬化膜は耐温水性、透明性が特に良好で眼鏡用レンズとして特に好ましく用いることができる。

特許出願人      ホーヤ株式会社